(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平7-159997

(43)公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl.6		識別記号	庁内整理番号	ΡI					技術表示	示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5								
	7/004	503								
	7/021	5 1 1								
			7352-4M	H01L	21/30			2 R		
			7352-4M				5 6	_		
			審査請求	未請求 請求項	頁の数10	OL	(全 8	頁)	最終頁に	こ続く
(21)出願番号		特顧平5-306954		(71)出願人	0000002	95				
		14.27			沖電気	工業株	式会社			
(22)出願日		平成5年(1993)12月	18日		東京都	港区虎	ノ門1	丁目7	番12号	
		1777		(72)発明者	坂田	美和				
					東京都	港区虎	ノ門1	丁目7	番12号 🏄	
					工業株	式会社	内			
				(72)発明者	伊東	敏雄				
					東京都	港区虎	ノ門1	丁目7	番12号 泊	中電気
					工業株	式会社	内			
				(74)代理人	弁理士	大垣	孝			
					_					

(54) 【発明の名称】 放射線感応性樹脂組成物及びこれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 水による現像ができかつ従来より高感度な放射線感応性樹脂組成物を提供すること。

【構成】 酸により脱離可能な置換基例えば t-プトキシカルボニロキシ基によってOH基が保護されているボリピニルアルコール誘導体 <math>144g (1 mol) と、露光により酸を発生する酸発生剤例えばトリフェニルスルホニウムトリフレート 8.25g (0.02mol) とを含む放射線感応性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸により脱離可能な置換基によってOH 基が保護されているポリビニルアルコール誘導体と、

露光により酸を発生する酸発生剤とを含むことを特徴と する放射線感応性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の放射線感応性樹脂組成 物において、

前記ポリビニルアルコール誘導体を下記(1)式で示さ れるものとしたことを特徴とする放射線感応性樹脂組成 物 (ただし、(1) 式中のRは酸により脱離可能な置換 10 基であり、その導入率は少なくとも30%である。ま た、nは正の整数である。)。

【化1】

【請求項3】 下地上に請求項1または2に記載の放射 線威応性樹脂組成物の膜を形成する工程と、

該膜に放射線を選択的に照射する工程と、

該放射線照射済みの試料を加熱処理する工程と、

該加熱処理済みの試料の膜を水により現像する工程とを 含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】 請求項3に記載のパターン形成方法によ り得られたパターンに放射線を全面照射する工程と、

該全面に放射線を照射した試料を加熱処理する工程とを 含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 下地上に下層レジストと該下層レジスト が感光しない波長領域に吸収を有する上層レジストとを 積層し、核上層レジストにこれが吸収を示す波長の第1 して上層レジストパターンを得、該上層レジストパター ンの上方から前記下層レジストに、前記上層レジストは 大きな吸収を示しかつ前記下層レジストはそれに比べ小 さな吸収を示す波長の第2の放射線を照射しさらに該下 層レジストを現像してパターンを形成する方法(PCM 法)において、

前記下層レジストとして請求項1または2に記載の放射 線感応性樹脂組成物を用いることを特徴とするパターン 形成方法。

前記下層レジストに対し第2の放射線を照射した後該試 料を加熱処理し、その後該下層レジストを現像すること を特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 請求項5または6に記載のパターン形成 方法において、

前記下層レジストの現像時の現像液として水またはアル カリ溶液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 請求項5または6に記載のパターン形成 方法において、

前記下層レジストの現像時の現像液として有機溶剤を用 いることを特徴とするパターン形成方法。

【間求項9】 請求項5~8のいずれか1項に記載のバ ターン形成方法により得られたパターンに放射線を全面 照射する工程と、

該全面に放射線を照射した試料を加熱処理する工程とを 含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】 請求項5に記載のパターン形成方法に おいて、

前記下層レジスト上にパリア層を形成後前記上層レジス トを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は、半導体装置などの製 造、特に能動素子、配線パターンの形成に用いられるレ ジストの構成材料として好適な放射線感応性樹脂組成物 及びこれを用いたパターン形成方法に関するものであ

[0002]

【従来の技術】半導体装置の製造分野をはじめとする種 々の分野において微細な加工や微細なパターンを形成す る場合放射線感応性樹脂組成物いわゆるレジストが多用 されている。例えば、半導体装置の製造における基板加 工、例えば半導体集積回路における配線パターンの形成 に際しては、被加工基板上全面に配線形成用金属薄膜が 形成され、該薄膜上にレジスト膜が形成される。さら に、このレジスト膜が放射線により選択的に露光されそ の後現像されレジストパターンが形成される。そして、 該レジストパターンがマスクとして用いられ前記配線形 の放射線を選択的に照射しさらに該上層レジストを現像 30 成用金属膜が選択的にエッチングされ所望の配線が形成 される。このようなレジストとして使用し得る従来の感 広性樹脂組成物として、例えば文献 I (ジャーナル オ プ バキューム サイエンス テクノロジ (Journ al of vacuum Science Tech nology) B8 (6), 1990, pp. 1428 -1431) に開示されたものがある。この組成物は、 ポリ (4 - t - プトキシカルポニロキシスチレン-スル ホン) とトリフェニルスルホニウムトリフレート (Ph s S+ As F₆ -) とから構成されたものであった。こ 【請求項6】 請求項5に記載のパターン形成方法にお 40 れはDeep-UV光による露光により約30mJ/c m² の感度で 0. 5 μmのラインアンドスペース (L/ S) バターンを解像できるものであった。また、現在プ ロダクションレベルで使用可能な市販の放射線感応性樹 脂組成物としては、マイクロポジット2400(商品 名。シプレー社製)、OEBR-1000 (商品名。東 京応化工業(株)製)などがある。マイクロポジット2 400はMID-UV (波長280~320nmの光) 用のレジストであり、OEBR-1000は電子線用レ ジストである。

50 【0003】一方、半導体集積回路(IC)の高集積化

と高速化を図るため、ICの製造に当たっては配線の微 細化、多層化が進められている。しかし、微細化による 配線抵抗の増加を防止するため配線のアスペクト比は高 くされる傾向にありそしてこのような配線が多層化され るので、被加工基板上の段差はますます大きくなる。し たがって、このような段差を有する被加工基板上に例え ば縮小投影露光装置を用いてレジストパターンを形成す る場合、上記段差が露光装置の焦点深度の範囲を越える ようになるので、従来のような一層のレジストを用いた パターニング方法では所望のパターンを形成できなくな 10 る恐れがある。特に、サブミクロンの領域においては、 開口数の大きいレンズを装備した縮小投影露光装置が用 いられる傾向があり焦点深度がますます浅くなるため、 この問題はさらに顕著になる。

【0004】そこで、これを解決する技術として、例え ば文献II:「ジャーナル オブ パキューム サイエン ス テクノロジー (Journal of vacuu mScience Technology), 16 (6), Nov. /Dec. 1979, pp. 1669 -1671に開示の、PCM法と称されるパターン形成 20 方法があった。この方法は以下に説明するようなもので ある。

【0005】先ず、段差を有する被加工基板上にこれを 平坦化する1~3μmの厚い下層レジストが塗布され、 また、この下層レジスト上に厚さ $0.2\sim0.5\mu m$ の イメージング層としての上層レジストが塗布される。次 に、上層レジストが電子線或はnear-UV光により 露光されその後現像され上層レジストパターンが得られ る。次に、この上層レジストパターンをマスクとして該 V光が全面照射され、その後、下層レジストが現像され 二層レジストパターンが得られる。この文献IIによれ ば、下層レジストとしてPMMAが用いられ、上層レジ ストとしてA21350J(商品名。ヘキスト社製)が 用いられている。またこのとき、上層レジストは5~3 0μC/cm²で露光され、下層レジストは500mJ / c m² で露光されている。そして、このときの解像力 は、 $0.85 \mu m$ のラインと $2.4 \mu m$ のスペースとを 有したL/Sパターンを解像出来るものであった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の 放射線感応性樹脂組成物では、文献Iに開示のものやマ イクロポジット2400にあっては現像液としてアルカ リ溶液を用いる必要があり、OEBR-1000にあっ ては現像液として有機溶剤を用いる必要があった。これ ら現像液は人体に対する危険性や公害問題を内在してい るのでこれらを用いることなく現像できる放射線感応性 樹脂組成物が望まれている。また、例えばOEBR-1 000の放射線(電子線)に対する感度は50 μC/c m² 程度であるため、より高感度の放射線感応性樹脂組 50

成物が望まれていた。

【0007】また、文献IIにおいてPCM方における下 層レジストとされていたPMMAは熱安定性が低く、ま た、放射線に対する感度も低いため、PCM法用のより 熱安定性が高くかつ感度も高い下層レジスト材料が望ま れていた。

【0008】この出願はこのような点に鑑みなされたも のであり、従ってこの出願の第一発明の目的は、人体に 対する危険性や公害に関する問題が生じにくい現像が可 能でかつ従来より高感度な放射線感応性樹脂組成物を提 供することにある。またこの出願の第二発明の目的は第 一発明の放射線感応性樹脂組成物によるパターン形成に 好適な方法を提供することにある。また、第三発明は下 層レジストとして新規な材料を用いたPCM法を提供す ることにある。

[0009]

【課題を解決するための手段及び作用】この目的の達成 を図るため、この出願の第一発明の放射線感応性樹脂組 成物によれば、酸により脱離可能な置換基によってOH 基が保護されているポリピニルアルコール誘導体と、露 光により酸を発生する酸発生剤とを含むことを特徴とす る。この放射線感応性樹脂組成物によれば、その露光さ れた部分では酸発生剤が酸を発する。そしてこの酸はポ リビニルアルコール誘導体のOH基を保護してい置換基 を脱離させる。したがって、ポリピニルアルコール誘導 体中にあいかわらずOH基が保護されたままの部分とO H基が露出された部分との極性の異なる部分が生じる。 そして両部分は現像工程で現像液に対し異なるふるまい を示す。上記ポリピニルアルコール誘導体においてOH 上層レジスト上方から下層レジストに対しDeep‐U 30 基が露出された部分はとりもなおさずポリピニルアルコ ールである。ポリビニルアルコールは水に可溶であるか ら、現像液として水を用いた場合は、この放射線感応性 樹脂組成物の露光された部分選択的にこの水によって溶 解するので、水による現像が可能となる。また、現像液 をアルカリ溶液とした場合も水を用いた場合と同様に露 光部分が溶解し、現像液として有機溶媒を用いた場合は 露光しなかった部分が溶解する。これは、現像液として 何を用いるかによりネガ型、ポジ型の作製を任意に出来 る事を意味する(この性質を以下の第三発明では積極的 40 に利用する。)。また、露光に必要なエネルギは酸発生 剤から酸を発生させ得る程度のエネルギで良いからこの 放射線感応性樹脂組成物の放射線に対する感度は高く出 来る。

> 【0010】この第一発明でいうポリビニルアルコール 誘導体は具体的には下記の(1)式で示されるものと出 来る。

[0011] 【化2】

【0012】ただし、(1)式中のRは酸により脱離可 能な僭換基でありそのようなものであれば特に限定され ない。例えば、ターシャリープチル基 [-C (CHs)) 。] や、下記 (2) 式で示される t - プトキシカルボニ ロキシ基は用いることが出来る。

【0014】いずれの基も、当該ポリビニルアルコール 誘導体の合成時には安定であり、かつ、使用時において 酸の作用で容易に脱離するものだからである。また、

(1) 式中の置換基Rの導入率は少なくとも30%とす るのが好適である。これより導入率が低いと露光するし ないにかかわらず水に溶解してしまう危険性が高いから である。ただし、この導入率が高すぎると置換基の脱離 20 発生するので好適である。 に要する酸を酸発生剤からより多く発生させる必要が生 じるため、結果的に当該組成物の放射線に対する感度を 低下させることになるので、この導入率はこれらを考え

て決定するのが良い。

【0015】ここで、上述のようなポリビニルアルコー ル誘導体は、市販のポリビニルアルコールのOH基を保 護することにより得られる。この発明でいうポリピニル アルコール誘導体として例えば、t-ブトキシカルポニ ロキシボリピニルアルコールを考えた場合、その合成は 例えば文献III (ポリマー (POLYMER), Vo 1.24, p.995 (1983)) に開示のJ.M. Frechet等による合成方法により行なうことが出 10 来る。

6

【0016】一方、酸発生剤は露光により酸を発生する 物質であるならば特に限定されない。例えば次に挙げる ようなものを使用することができる。下記の(3)式、 (4) 式で示される各オニウム塩、詳細には(3)式で 示されるスルホニウム塩、(4)式で示されるヨードニ ウム塩、また、下記 (5) 式で示されるp-トルエンス ルホナート、下記 (6) 式で示されるトリクロロメチル 置換トリアジン、下記(7)式で示されるトリクロロメ チル置換ベンゼンである。これらは、塩酸より強い酸を

[0017] 【化4】

X = BF₄, AsF₈, SbF₆, CIO₄, CF₃SO₃

 $X = BF_4$, AsF_6 , SbF_6 , ClO_4 , CF_3SO_3

(3)

(4)

$$CH_3$$
— CO_3R $R =$

(5)

CI₃C N R = CCI₃

OCH₃

OC₄H₉

(6)

[0018] 【化5】

 $\begin{array}{ccc}
CCI_3 & & & R^1_1 \\
& & & & R^1_2
\end{array}$

R¹ = Cl R² = Cl R¹ = H R² = CCl₂

(7)

40 たは、例えばジェイ・ブイ・クリベロ(J. V. Crivello)等による方法 [ジャーナル オブ ポリマーサイエンス、ポリマー ケミストリー エディション(J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.) 18,2677頁(1980)] や、ティー エンドー(T. Endo)等による方法 [ジャーナル オブポリマー サイエンス、ポリマーケミストリー エディション 23.359頁(1985)]により合成することができる。

【0020】これらの酸発生剤は、用いるポリビニルア

【0019】上述の酸発生剤は、市販されているか、ま50 ルコール誘導体の重量に対し最大でも15%が好まし

a

い。この量より酸発生剤の添加量が多いと、当該組成物 の露光部分を水に溶解させる際に酸発生剤自体が溶解抑 止剤として機能してしまい本発明の目的を阻害するから である。

【0021】また、この出願の第二発明のパターン形成 方法によれば、下地上に第一発明の放射線感応性樹脂組 成物の膜を形成する工程と、該膜に放射線を選択的に照 射する工程と、該放射線照射済みの試料を加熱処理する 工程と、該加熱処理済みの試料の膜を水により現像する 工程とを含むことを特徴とする。この第二発明のパター ン形成方法では、水現像により所望のパターン形成が行 なえる。また、露光後にこの露光済みの試料を加熱処理 するので、露光において酸発生剤から発生した酸は該加 熱処理時の熱によりポリピニルアルコール誘導体に有効 に作用する。この加熱処理の温度及び時間は設計に応じ 決定することが出来る。ただし、酸の作用を促進させ得 る条件で良いのでそれほど高温度や長時間である必要は ないと考えられるから(後述の実施例の例でいっても1 20℃の温度で2時間)、この加熱処理による下地への 悪影響は生じにくいといえる(以下の露光後の加熱処理 において同じ。)。

【0022】なお、この第二発明のパターン形成方法では該方法で形成したパターンをさらに全面露光しさらにこの露光済みの試料を加熱処理しても良い。こうすると、水現像後において残った部分が全てポリビニルアルコールに変化するのでパターンはより耐熱性の優れたパターンになる。

【0023】また、この出願の第三発明のパターン形成方法ではPCM法の下層レジストとして第一発明の放射線感応性樹脂組成物を用いることを特徴とする。この第 30 三発明によれば、第一発明の放射線感応性樹脂組成物が有する特性をPCM法に導入できる。 *

*【0024】なお、この第三発明の実施に当たり前記下層レジストに対し第2の放射線を照射後該試料を加熱処理し、その後前配現像をするのが良い。酸発生剤から発した酸のポリビニルアルコール誘導体への作用を促進できるからである。また、この第三発明の実施に当たり、前記下層レジスト上にパリア層を形成後前記上層レジストを形成するのが好適である。下層レジスト層と上層レジストとを直接積層した場合両者の界面に両者に起因するミキシング層が生じる場合があり、この結果現像を阻害する場合が生じる。パリア層は上記ミキシング層の発生を防止するからである。また、この第三発明の方法においても形成されたパターンに対しさらに放射線を全面照射し、その後加熱処理するという処置をつるのが好適である。第二発明の好適例同様にパターンの耐熱性が向上するからである。

10

[0025]

【実施例】以下、この出願の第一発明〜第三発明の実施例についてそれぞれ説明する。なお、以下の説明中で述べる、使用材料及びその量、処理時間、温度、その他の数値的条件は、この発明の範囲内の好適例にすぎない。従って、この発明は、これら条件にのみ限定されるものではない。

【0026】1. 第一発明及び第二発明の実施例の説明ポリピニルアルコール誘導体として下記(8)式で示されるポリ(p-t-プトキシカルボニロキシピニルアルコール)を用い、酸発生剤として下記(9)式で示されるトリフェニルスルホニウムトリフレート(Phs S*OTf-)を用いて構成した実施例の放射線感応性樹脂組成物について説明する。

[0027] [化6]

【0028】1-1. 用いたポリビニルアルコール誘導 体の合成例の説明

先ず、ポリビニルアルコール誘導体として用いるポリ (p-t-プトキシカルボニロキシビニルアルコール) を以下のように合成する。 【0029】下記(10)式で示されるポリピニルアルコール44g(1mol)と、tープトキシカリウム224g(2mol)とを乾燥THF(テトラヒドロフラン)に入れ構成した懸濁液を、室温かつ窒素雰囲気下で50 攪拌する。

11

[0030]

 $-(CH_2CH)$ 0 H

【0031】この溶液にジーtープチルジカルポネート 520g (2.4mol) を加え、1時間攪拌する。こ の溶液に水を加え、有機層を水で洗浄する。この溶液を 硫酸マグネシウムによって脱水し、溶媒を留去し目的樹 脂を得る。この樹脂を「H-NMRにより分析したとこ ろ、δ値が1. 6 P P M に t - B u 基のプロトンのピー 10 のため、パターンの耐熱性が向上する。 クが認められた。このt-Bu基のプロトンとδ値3. 5のメチル基のプロトンの積分強度比よりこの樹脂での t-Bu基の導入率が80%であることが確認された。 また、この樹脂をIR(赤外)分光法により分析したと ころ、波数1760cm⁻¹にカルボニル基(-C=O) 由来のピークが確認された。これらのことから、上記合 成で得た樹脂がポリ(p-t-プトキシカルポニロキシ ビニルアルコール) であることが確認された。

【0032】1-2. 放射線感応性樹脂組成物

ボニロキシビニルアルコール) 144g (1mol) と、トリフェニルスルホニウムトリフレート8.25g (0. 02mol) とをモノクロロペンゼン1780g に溶解し、それを 0. 2 μm孔メンブレンフィルターで 濾過して、実施例の放射線感応性樹脂組成物の塗布液を 調製する。

【0033】1-3. パターン形成方法の説明(その

下地としてのこの場合シリコン基板上に上記の調整した 塗布液をスピンコート法により塗布し膜厚が1. 0 μm 30 の膜を形成する。次に、該膜を、加速電圧20KVの条 件の電子線により種々の露光量で露光する。露光済みの 試料をホットプレートで120℃の温度で2分間加熱処 理する。次に、この試料を水により現像する。露光量を $8 \mu C/c m^2$ とした条件において $0.5 \mu mL/S$ パ ターンが解像可能であることが分かった。

[0034] 1-4. パターン形成方法の説明(その 2)

放射線源を電子線の代わりにXe-Hgランプとしこと 以外は上述のパターン形成方法(その1)の手順と同様 40 レジストパターンが得られる。 な手順によりパターニング実験を行なう。このとき、露 光量を 120mJ/cm^2 とした条件において 0.5μ mL/Sパターンが解像可能であることが分かった。

【0035】1-5. パターン形成方法の説明(その 3)

上述のパターン形成方法(その1)の手順で形成したパ ターン全面にXe-Hgランプの光を5分間照射する。 次にこの試料をホットプレートにて120℃の温度で2 分間加熱する。このような露光及び加熱処理の済んだ試 *【化7】

(10)

ーンの変形は認められなかった。上述のパターン形成方 法(その1)の手順で形成したパターンのままでは、残 存している膜に保護基が残っている。これに対しこの項 でいう放射線照射や加熱処理をすると保護基は除去され パターン (膜) はポリピニールアルコール化される。こ

12

【0036】2. 第三発明の実施例の説明

次に、第一発明の放射線感応性樹脂組成物をPCM法に おける下層レジスト形成材料として用いる第三発明の実 施例について説明する。

【0037】2-1. 第三発明の第1実施例

シリコン基板上に第一及び第二発明の実施例において調 整した第一発明に係る放射線感応性樹脂組成物の塗布液 を回転塗布法により塗布し該組成物の厚さ1.5 µmの 膜を形成する(下層レジストの形成。)。この試料を例 上述のように合成して得たポリ (p-t-プトキシカル 20 えばホットプレートを用い60℃の温度でプリベークす

> 【0038】次に、この下層レジスト上にこの場合パリ ア層としてポリビニルアルコールの膜を所定厚みで形成 する。

> 【0039】次に、このポリピニルアルコールの膜上に 上層レジストとしてこの実施例ではシプレー社製のMP 1400と称されるレジストの膜を0.2μmの厚さで 形成する。この試料を例えばホットプレートを用い60 ℃の温度でプリベークする。

【0040】次に、この試料に対し、上層レジスト上方 から、1線用のステッパ(開口数=0.42のもの)か らの光を種々の寸法のL/Sパターンを有したテスト用 ホトマスクを介し露光量200mJ/cm²の条件によ り露光する。このとき、露光光が下層レジスト(第一発 明の組成物の膜)に至っても、第一発明の組成物はi線 さらにはg線などの波長の光は吸収しないため感光しな い。次に、この露光済みの試料をMP1400専用の現 像液により現像する。ここでの露光及び現像により、上 層レジストの露光部分は溶解されるので、ポジ型の上層

【0041】次に、この試料に対し上層レジストパター ン上方から今度はXe-Hgランプ装着(ただしコール ドミラーも装備) の露光装置からの光を一括照射する。 ここで上層レジストとして用いたMP1400はDee p-UV光に対して非常に大きい吸収を有するため(例 えば波長280nmの光における吸光度=2.3)、こ の上層レジストパターンは下層レジストの露光マスクと なる。したがって、下層レジスト(第一発明の組成物の 膜)の、上層レジストで覆われている部分は実質的に露 料を200℃の温度のオープンで加熱してみたが、パタ 50 光されず、一方、上層レジストで覆われていない部分は

露光される。

【0042】次に、この試料をホットプレートを用い1 20℃の温度で2分間加熱し、その後、水により2分間 現像する。下層レジストの上層レジストパターンで覆わ れていない部分はこの現像において溶解するので、ポジ 型のパターンが得られる。このとき、露光量150mJ /cm² の条件で、用いたテスト用ホトマスクの最少線 幅である $0.5\mu mL/Sパターンが解像されることが$ 分かった。

【0043】2-2、第三発明の第2実施例 第1実施例において最終的に得られたパターンを200 ℃の温度で加熱処理したところ、パターンは変化しなか った。

【0044】2-3. 第三発明の第3実施例 上述の第三発明の第1実施例では下層レジストの現像液 として水を用いていたのに対し、用いる現像液をアルカ

リ溶液 (ここではMF312 (商品名。シプレー社製) +水=1+20 (容積比))とする。それ以外は第三発 明の第1実施例同様に、パターニング実験を行なう。こ の場合もポジ型のレジストパターンが得られた。また、 この場合も用いたテスト用ホトマスクの最少線幅である 0. 5 μmL/Sパターンが解像されることが分かっ た。

[0045] 2-4. 第三発明の第4実施例 上述の第三発明の第1実施例では下層レジストの現像液 として水を用いていたのに対し、用いる現像液を有機溶 剤であるメチルイソプチルケトン(MIBK)とする。 それ以外は第三発明の第1実施例同様に、パターニング 実験を行なう。この場合はMIBKにより上層レジスト であるMP1400が溶解し及び下層レジスト(第一発 30 明の組成物)の未露光部分が溶解するが、下層レジスト (第一発明の組成物の膜) の露光された部分は残存す る。従って、ネガ型のレジストパターンが得られる。た だし、この場合も用いたテスト用ホトマスクの最少線幅 である 0. 5 μ m L / S パターンが解像されることが分

かった。

[0046]

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、こ の出願の第一発明の放射線感応性樹脂組成物及び第二発 明のパターン形成方法によれば、水による現像が可能で あるため人体に対する危険性や公害発生の心配がない。 そのため、現像工程での廃液処理のための特別な装置を 削減若しくは除去できるため例えば半導体装置の製造コ ストの低減などを図ることができる。

14

【0047】また、第一発明の放射線感応性樹脂組成物 は化学増幅型であるので放射線に対する感度が高いもの となる。また、ポリビニルアルコール自体は現在多用さ れている露光源からの光に対し透過率が高いため、パタ ーンダレが少ないシャープなパターンが得られる。ま た、この第一発明の放射線感応性樹脂組成物では、上述 のごとく水による現像が可能ではあるが、アルカリ溶液 によっても、また、有機溶剤によっても現像できる。そ して、水及びアルカリ溶液による現像においてはポジ型 パターンが得られ、有機溶剤による現像においてはネガ 型パターンが得られる。このため、例えば工程に応じた 20 自由な対応も可能である。

【0048】また、第二発明であって形成されたパター ンを全面露光しさらにこの露光済みの試料を加熱処理す る構成では耐熱性に優れたパターンが得られる(第三発 明において同様。)。

【0049】また、第三発明の構成によればPCM法の 下層レジストとして第一発明の放射線感光性樹脂組成物 を用いる。このため、第一発明の感応性樹脂組成物の特 徴を有した新規なPCM法が実現される。また、この第 三発明の方法では、ドライエッチング法を用いることな く2層レジストプロセスを実現できるのでドライエッチ ングプロセスを用いた2層レジスト法に比べ工程の簡略 化が図れる。また、第三発明であって形成されたパター ンを全面露光及び加熱処理する構成では、第二発明の好 適例同様、耐熱性に優れたパターンが得られる。

フロントペー	ジの続き					·
(51) Int. Cl. 6		識別記号	庁内整理番号	FI		技術表示箇所
G03F	7/028					
	7/039	501				
	7/20	501	9122-2H			
	7/26	5 1 1	7124-2H			
	7/40	501	7124-2H			
H01L	21/027					
			7352-4M	H 0 1 L 21/30	571	
			7352-4M		573	